

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-175528

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D 1/09				
B 3 2 B 9/00	A			
C 2 3 C 16/40				
16/42				

B 6 5 D 1/00

B

審査請求 未請求 請求項の数7 書面 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-340800

(22) 出願日 平成6年(1994)12月26日

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 並木 恒久

神奈川県綾瀬市綾西3丁目12番16号

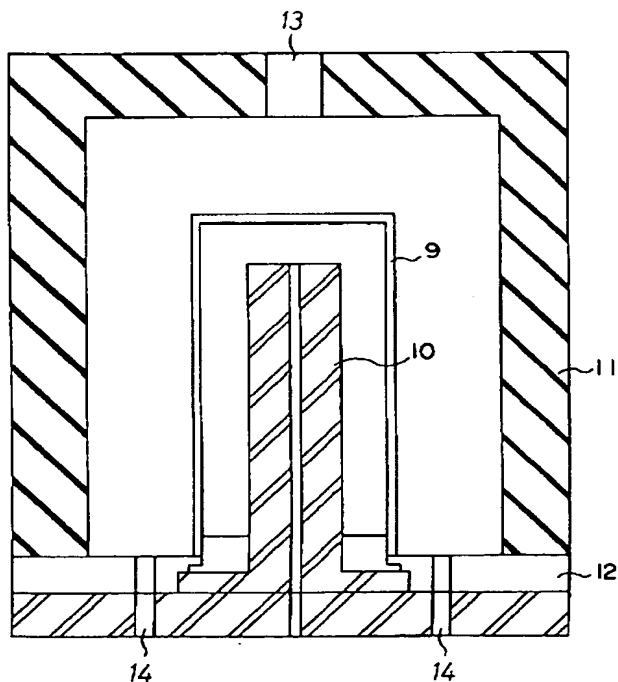
(74) 代理人 弁理士 渡辺 秀夫

(54) 【発明の名称】 プラスチックス材料からなる立体形状の容器に均一の膜厚の珪素酸化物被膜を形成する方法

(57) 【要約】

【目的】 プラスチックス材料からなる立体形状の容器に均一の膜厚の高ガス遮断性被膜を形成する方法を提供する。

【構成】 珪素酸化物薄膜の製膜温度より T. g. が高いプラスチック材料からなる立体形状の容器の被膜を形成しない表面側に容器の被膜を形成する表面と電極表面との距離が 10 mm 以下でほぼ一定である高周波電極を配置し、被膜を形成する表面側に容器の表面と電極表面との距離が高周波電極と被膜を形成する容器表面との距離より大きくほぼ一定であるアース電極を設置し、C V D 法により生成した珪素酸化物のプラズマを容器とアース電極の間に導入して放電ガス圧 0. 0005 ~ 0. 05 t o r r で容器のアース電極と対向した表面に珪素酸化物薄膜を均一の膜厚に付着させることを特徴とするプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 珪素酸化物薄膜の製膜温度より T. g. が高いプラスチック材料からなる立体形状の容器の被膜を形成しない表面側に容器の被膜を形成する表面と電極表面との距離が 10 mm 以下でほぼ一定である高周波電極を配置し、被膜を形成する表面側に容器の表面と電極表面との距離が高周波電極と被膜を形成する容器表面との距離より大きくほぼ一定であるアース電極を設置し、CVD 法により生成した珪素酸化物のプラズマを容器とアース電極の間に導入して放電ガス圧 0.0005 ~ 0.05 torr で容器のアース電極と対向した表面に珪素酸化物薄膜を均一の膜厚に付着させることを特徴とするプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

【請求項 2】 容器表面とアース電極の距離が 11 ~ 100 mm でほぼ一定である、請求項 1 に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

【請求項 3】 アース電極が容器被覆面とほぼ同一形状の対向表面を有する 1 ケの電極である、請求項 1 または 2 に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

【請求項 4】 高周波電極が容器の被覆面とほぼ同一形状の内面を有する 1 ケの電極である、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

【請求項 5】 プラスチック材料からなる立体形状の容器の表面に形成した珪素酸化物薄膜が屈折率 1.4 ~ 1.5 で膜厚が 300 ~ 2000 Å である、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

【請求項 6】 珪素酸化物薄膜の製膜温度より T. g. が高いプラスチック材料からなる立体形状の容器の被膜を形成しない表面側に容器の被膜を形成する表面と電極表面との距離が 10 mm 以下でほぼ一定である高周波電極を配置し、被膜を形成する表面側に容器の表面と電極表面との距離が高周波電極と被膜を形成する容器表面との距離より大きくほぼ一定であるアース電極を設置し、低温プラズマ法により少くとも珪素、酸素、炭素からなる有機シリコン化合物をプラズマとなし、該プラズマを容器とアース電極の間に導入して放電ガス圧 3×10^{-3} ~ 3×10^{-2} torr で重合して容器内面に珪素化合物重合体薄膜を形成し、ついで CVD 法により生成した珪素酸化物のプラズマを供給して放電ガス圧 0.0005 ~ 0.05 torr で珪素化合物薄膜上に珪素酸化物の被膜を形成することを特徴とするプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪

素酸化物薄膜を被覆する方法。

【請求項 7】 珪素化合物被膜が、屈折率 2.0 ~ 2.3 で膜厚が 0.005 μm ~ 0.05 μm あり、珪素酸化物被膜が屈折率 1.4 ~ 1.5 で膜厚が 300 ~ 2000 Å である、請求項 6 に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は包装用等に使用されるプラスチック材料からなる容器にガス遮断性に優れた透明な珪素化合物の薄膜を被覆する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 包装材は内容物の保護と保存のためガスの透過を防ぐ必要があり、従来種々の試みがなされている。例えば、珪素酸化物やアルミニウム酸化物等の無機の被覆層を設けたり、ポリ塩化ビニリデン等のガス遮断性樹脂層を積層したり、アルミ箔の金属フィルムを積層することが試みられて来た。この他特開平 3-183759 号公報にはプラスチックフィルムにそのプラスチックと同じ合成樹脂を真空蒸着や、スパッタリングによって薄膜状で被覆して有機物層を形成し、その上に無機物を蒸着して有機物と無機物の混合層を形成し、さらにその上に無機物層を形成した積層フィルムが示されている。このプラスチックは、被覆層の無機物とは全く異なる物質であって親和性が乏しいためプラスチックに同じ合成樹脂を薄膜状に被覆し、無機被覆の定着性を良くするために中間に合成樹脂と無機物のブレンド層を形成したものであるが、ブレンド層の表面は無機物のみの面ではなく合成樹脂の面も存在するので無機物層の定着性は期待した程には向上しない。また、合成樹脂と無機物を 2 工程で蒸着することはシート状物以外例えば成形体には適用出来ない。さらに合成樹脂は蒸着すると分子量が低下するのでこのプラスチック材料からなる容器は加工性が劣化する。本発明者は先に特開平 5-345383 号発明と特願平 5-224903 号発明を出願した。これ等の発明は従来の包装材とは全く異なる画期的な発明であり、従来の包装材の欠点は解決された。しかしながら、立体的構造を有する容器については均一の膜厚の被膜を形成することは出来るが、超精密な均一の膜厚の被膜を形成することにはやや不十分な点があった。そして特殊な用途、例えば特殊な薬品等の包装には超精密な膜厚が要求される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は立体的構造の容器に、例えば膜厚の差が 200 Å 以下の超精密な膜厚の被膜を形成し、前述の膜厚不均一の問題を解決しガス遮断性を著るしく向上するものである。

【0004】

【課題を解決した手段】 本発明は、

「1. 珪素酸化物薄膜の製膜温度より T. g. が高いプラスチック材料からなる立体形状の容器の被膜を形成しない表面側に容器の被覆を形成する表面と電極表面との距離が 10 mm 以下でほぼ一定である高周波電極を配置し、被膜を形成する表面側に容器の表面と電極表面との距離が高周波電極と被膜を形成する容器表面との距離より大きくほぼ一定であるアース電極を設置し、CVD 法により生成した珪素酸化物のプラズマを容器とアース電極の間に導入して放電ガス圧 0.0005~0.05 torr で容器のアース電極と対向した表面に珪素酸化物薄膜を均一の膜厚に付着させることを特徴とするプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

2. 容器表面とアース電極の距離が 11~100 mm でほぼ一定である、1 項に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

3. アース電極が容器被覆面とほぼ同一形状の対向表面を有する 1 枚の電極である、1 項または 2 項に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

4. 高周波電極が容器の被覆面とほぼ同一形状の内面を有する 1 枚の電極である、1 項ないし 3 項のいずれか 1 項に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

5. プラスチック材料からなる立体形状の容器の表面に形成した珪素酸化物薄膜が屈折率 1.4~1.5 で膜厚が 300~2000 Å である、1 項ないし 4 項のいずれか 1 項に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

6. 珪素酸化物薄膜の製膜温度より T. g. が高いプラスチック材料からなる立体形状の容器の被膜を形成しない表面側に容器の被覆を形成する表面と電極表面との距離が 10 mm 以下でほぼ一定である高周波電極を配置し、被膜を形成する表面側に容器の表面と電極表面との距離が高周波電極と被膜を形成する容器表面との距離より大きくほぼ一定であるアース電極を設置し、低温プラズマ法により少くとも珪素、酸素、炭素からなる有機シリコン化合物をプラズマとなし、該プラズマを容器とアース電極の間に導入して放電ガス圧 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ torr で重合して容器内面に珪素化合物重合体薄膜を形成し、ついで CVD 法により生成した珪素酸化物のプラズマを供給して放電ガス圧 0.0005~0.05 torr で珪素化合物薄膜上に珪素酸化物の被膜を形成することを特徴とするプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。

7. 珪素化合物被膜が、屈折率 2.0~2.3 で膜厚

が 0.005 μm~0.05 μm あり、珪素酸化物被膜が屈折率 1.4~1.5 で膜厚が 300~2000 Å である、6 項に記載されたプラスチック材料からなる立体形状の容器にガス遮断性に優れた珪素酸化物薄膜を被覆する方法。」に関する。

【0005】

【作用】本発明の特殊の作用を奏する第 1 の特徴は、立体形状の容器の外部に容器を包囲した外部電極を配置し、容器の外面と外部電極表面との距離がほぼ一定であり、また容器の内部には容器の内面と電極表面との距離がほぼ一定である内部電極を配置したことである。更に容器の内面に薄膜を被覆する場合は外部電極の表面と容器内面との距離が 10 mm 以下であり、また容器の外面に薄膜を被覆する場合は内部電極の表面と容器外面との距離が 10 mm 以下であることが特徴である。電極と容器表面の距離を一定に保つのは電界強度分布を一定とするためである。高周波電極と容器の被覆を設ける表面との距離は 10 mm 以下でなければならない。10 mm 以上となると急激に被膜のガス遮断性が低下する問題が生ずるからである。またアース電極と容器の被覆表面との距離は被覆を設ける面と高周波電極との距離より大きくなければならない。容器の被覆を設ける表面と高周波電極の距離と、容器の被覆を設ける表面とアース電極の距離が等しいと安定した放電が得られない。そして本発明の放電条件では放電は電極と容器表面の距離の大きい方で放電する。それ故本発明では容器表面とアース電極の距離を大きくしてこの間で放電させて被膜を形成するのである。アース電極と容器表面の距離は好ましくは 11~100 mm であり、好ましくは 11~70 mm である。

【0006】本発明の第 2 の特徴は、一枚のアース電極と一枚の高周波電極を使用することである。このような両電極を併用することにより電界の強度分布は精密に一定となり形成される被膜の厚さは均一となる。

【0007】本発明の第 3 の特徴は、CVD 法を用い珪素酸化物のプラズマを生成させて放電ガス圧が 0.0005 torr 以下では製膜速度が極端に低下し、実質製膜できない状態であり、またガス圧が 0.05 torr 以上では被膜のガス遮断性が急激に低下する問題が生ずる。

【0008】本発明の第 4 の特徴は被覆を行う容器として珪素酸化物薄膜の製膜温度より T. g. が高いプラスチック材料で形成した容器を使用することである。超精密な薄膜を形成するためには製膜時には容器の変形を避けなければならないからである。このような第 1 の特徴~第 4 の特徴が組合されて、珪素酸化物のプラズマは電極表面と器壁の間に導入される。この間の電界強度分布が一定であるのでプラズマ濃度が一定となり珪素酸化物は均一な厚みで器壁上に析出し被覆される。こうして一定の厚みの珪素酸化物被膜が形成されるのである。

【0009】内部電極も外部電極も夫々1ヶでなければならず、電極を複数個使用することは避けなければならない。複数個の電極を用いると、CVD法を用いても均一な被膜を形成することができない。何故均一な被膜が形成されないのか本発明者は種々研究した。例えば図3に示すように複数の電極を容器の外面との距離が一定となるように配置し、CVD法により珪素酸化物を被覆したところ後の比較例で示すように被膜の厚さは一定ではなかった。さらに容器を一定の速度で回転させつつ被覆を行った場合、膜厚は均一になるが、被覆された膜のガス遮断性は向上しなかった。本発明者は複数本の電極を用いたため、夫々の電極の有する電界強度分布が互いに干渉して影響し、プラズマの濃度が変化するため膜厚が均一にならず、また容器を回転させた場合、異なる電界強度により形成された膜の混合体であることからガス遮断性に優れた膜が形成されないのであると考えている。

【0010】本発明はCVD法を用いるが、高周波、交流そして直流を用いたCVD法等が使用される。本発明により形成される珪素酸化物被膜は屈折率が1.4～1.5で膜厚が300～2000Åである。膜厚が300Å以下では連続膜が得られず、ガス遮断性が向上せず、また2000Å以上被覆してもあまりガス遮断性の向上がみられず、逆に膜が内部応力によって破壊する問題が生ずる。本発明でCVD法で珪素酸化物プラズマを形成するために使用する材料は、SiH₄とNO_xガスや酸素ガスまたTEOS（テトラエトキシシラン）及びHMDSO（ヘキサメチルジシロキサン）等有機珪素化合物とNO_xや酸素ガス又プラズマ補助ガスとしてHeやArガスなども使用される。このようにして形成された珪素酸化物被膜は優れたガス遮断効果を奏し、通常の用途には非常に優れた容器である。

【0011】本発明の第5の特徴はアース電極を容器の内面側に配置するか外面側に配置するかを選択することによりどちらの面にも被覆することが出来る。またアース電極の位置を変えて複数回行うことにより内外両面を被覆することもできる。

【0012】本発明で珪素酸化物被膜を形成するに使用される珪素化合物は、シランやビニルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等の液状のモノマーである。

【0013】本発明はまた、珪素酸化物薄膜の製膜温度よりT_gの高いプラスチック材料からなる立体形状の容器の被膜を形成しない側に、容器の被覆を設ける表面と電極表面との距離が10mm以下でほぼ一定である高周波電極を設置し、また容器の被膜を形成する側には容器表面と電極表面の距離が高周波電極と容器表面の距離より大きくほぼ一定であるアース電極を配置して、低温プラズマ法により少くとも珪素、酸素、炭素からなる有機シリコン化合物をプラズマとなし、該プラズマを

容器表面とアース電極の間に供給し、ガス圧 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ torrで重合して容器内面に珪素化合物重合体薄膜を形成し、ついでCVD法により生成した珪素酸化物のプラズマを供給して放電がガス圧0.0005～0.05 torrで珪素化合物薄膜上に珪素酸化物の被膜を形成することを特徴とするプラスチック材料からなる容器に均一の膜厚の珪素酸化物被膜を形成する方法も包含する。この二層からなる被膜はガス遮断性が優れるとともに水蒸気透過量が $0.1 \text{ g/m}^2 \text{ day}$ 以下の非常に高い水蒸気遮断効果を奏する。この珪素化合物重合体被膜と珪素酸化物被膜を、アース電極と高周波電極を配設して形成すると両被膜とも均一な被膜が形成されるので、ガス遮断性が著しく向上する。

【0014】何故この二種の層がこの順序で積層されるとこのような特別の効果が奏されるのかその学問的解明は必ずしも充分ではないが、本発明は反復再現する作用効果を奏する。本発明者は、珪素酸化物層のガス遮断効果は、被覆基体上に供給される珪素酸化物微粒子の安定定着性によるところが大きいと考える。即ち供給された粒子はプラスチック基体上を移動し最も安定な場所で安定化し定着する。この場合プラスチック基体の上に珪素、炭素、酸素を含む珪素化合物の重合体被膜が形成されていると珪素酸化物微粒子は良好に安定化し定着する。そしてその分布は均一となり、安定化した珪素酸化物粒子の上にさらに珪素酸化物微粒子が積み重なって珪素酸化物被覆が形成されるので緊密な被覆となるからであると考えている。

【0015】また第一層の珪素化合物重合体被膜と第二層の珪素酸化物被膜が夫々特定の屈折率の範囲内にあると $0.1 \text{ g/m}^2 \text{ day}$ 以下の超水蒸気ガス遮断性を示すことについてはより定着性の高い、欠陥の少い緊密な被膜となるからであると考えている。

【0016】第1の有機珪素化合物重合体被覆層は第一層中の珪素、炭素、酸素の組成において、珪素15%以上、炭素20%以上そして残りが酸素を含有し、 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.05 \mu\text{m}$ の薄い層である。被覆層の厚みがこれより厚くなるとガス遮断性が悪くなる。

【0017】このような第一層の特殊な有機珪素化合物重合体被覆は例えば、ヘキサメチルジシロキサン等の有機珪素化合物モノマーをプラズマ化し、プラスチック基体上で重合することによって形成することが出来る。この重合時のガス圧を 3×10^{-3} から 3×10^{-2} torrに調節することによって形成される被膜の屈折率を2.0～2.3にすることが出来る。従来、他の用途ではあるが知られているプラズマCVD法は放電ガス圧が0.数torrから数十torrの範囲であるから本発明で用いるプラズマCVD法が特殊であることがわかる。

【0018】本発明で使用する有機シリコン化合物モノマーとしてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメ

トキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、1133-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等である。これらの化合物は珪素酸化物被膜の形成にも使用される。

【0019】

【実施例】本発明をわかり易いように実施例をあげて説明する。

【0020】実施例 1

図 1 は本発明で使用した有機シリコン化合物被膜を形成する高周波プラズマ CVD 装置である。この装置はシランや常温液体モノマーを気体状態で導入する導入口 6 及び酸素ガス導入口 7 を備えた直径 60 cm のステンレス製ベルジャー型真空チャンパー 1 と日本電子株式会社製、高周波電源 5、(13.56 MHz、1.5 KW、J E H-01 B) 及びマッチングボックス 4 として直径 13 cm の円盤状高周波電極 3、直径 20 cm、高さ 1.5 cm の円筒状アース電極 2、両電極間に設置した試料用治具 8 等からなっている。この図 1 の装置は、有機珪素化合物被覆とガス遮断層であるシリコン酸化物膜の被覆の両方を行なうことが出来る。真空ポンプは油回転ポンプと油拡散ポンプを使用し、前処理及び成膜中は常にポンプを引き続け、前処理及び薄膜被覆試験を行なった。常温液体モノマーとしてはヘキサメチルジシロキサン（以下 HMDSO と記す）、反応ガスとしては、酸素ガスを使用した。これらのガスはそれぞれ別ルートでチャンパー内に導入され、アース電極内で混合されチャンパー内に放出される。アース電極と高周波電極は平行（距離 70 mm）に配置し、試料として 100 μ のポリカーボネート（以下 PC と記す）シートを絶縁性試料治具によって、高周波電極とアース電極（高周波電極より 5 mm）に設置した。油回転ポンプと油拡散ポンプによりチャンパー内真空度を $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ torr（電離真空計）まで真空に引き、チャンパー内真空度が 1×10^{-3} torr になるまで酸素ガスを導入し、続いてチャンパー内真空度が 2×10^{-3} torr になるまで HMDSO 蒸気を導入した。高周波電源より入射電力 200 W をマッチングボックスを経由し、チャンパー内に導入し、酸素と HMDSO の混合プラズマを発生させ、10 分間保持し、PC 試料上に酸化珪素物膜を形成した。この積層体の水蒸気透過量を M o c o n 社製水蒸気透過量測定器で測定し、表 1 に示した。

【0021】実施例 2 及び比較例 1

高周波電極及びアース電極間に設置する試料の位置を高周波基板上、3、7、9、23、そして 40 mm に設置したこと以外は実施例 1 と同じ条件で、PC 試料上に酸化珪素物膜を形成し、水蒸気透過量を測定し、表 1 に実施例 1 と共に示した。

【0022】

【表 1】

	高周波電極-基板 間距離 (mm)	水蒸気透過量 g/m ² day
実施例 1	5	0.07
実施例 2	0	0.10
	3	0.09
	7	0.07
	9	0.10
比較例 1	23	1.3
	40	3.1

【0023】実施例 3 及び比較例 2

試料に厚みが 100 μ ~ 280 μ でガラス転移温度（以下 T_g と記す）が -15℃ から 105℃ のプラスチックシートを使用した以外は実施例 1 と同じ条件で、試料上に酸化珪素物膜を形成し、水蒸気透過量を測定し、表 2 に示した。光ファイバー式温度計により試料表面の温度を測定した結果、この条件では 45℃ であった。

【0024】

【表 2】

	基板の T _g (℃)	水蒸気透過量
実施例 3	125	0.03
	115	0.04
	105	0.03
	97	0.04
	91	0.08
	67	0.1
比較例 2	-10	0.4

【0025】実施例 4

図 2 は本発明に用いる容器外面被覆用電極の断面を示す説明図である。図中の 9 はポリエチレンテレフタレート（以下 PET）製有底円筒形状容器である。10 は内部高周波電極であって、その外表面は有底円筒形状容器の外表面と同様な形状となっている。そして電極 10 の外表面と容器外表面の距離は約 5 mm で一定となっている。11 は外部アース電極で、電極 11 の内面は有底円筒形状容器 9 の外表面とほぼ同じ形状であって、両者の距離は約 12 mm でほぼ一定である。アース電極 11 と高周波電極 10 は絶縁体 12 を介して配置されており、アース電極 11 の上部にはガス導入口 13 が又容器外面被覆用電極の下部にはガス排気口 14 が設置されている。反応ガス及びモノマーガスはガス導入口 13 より電極内に導入され、プラズマ化され、有底円筒形状容器 9 の外表面に沿って流れ、ガス排気口 14 より電極外に排気される。この電極では珪素酸化物被膜は有底円筒形状容器 9 の外表面に形成される。有底円筒形状容器 9 を配置した容器外面被覆用電極により、図 1 に示す装置を使用して、容器

外表面に珪素酸化物被膜を形成した。酸化珪素物被膜の形成は、図 1 中の試料用治具 8 を取り外し、図 2 の容器外面被覆用電極を図 1 中の高周波電極 3 アース電極 2 間に配置し、円筒状アース電極 2 と容器外面被覆用電極のアース電極 1 を接続し、又円盤状高周波電極 3 と容器外面被覆用高周波電極 10 を接続した。油回転ポンプと油拡散ポンプによりチャンバー内真空度を $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ torr (電離真空計) まで真空に引き、チャンバー内真空度が 1×10^{-3} torr になるまで酸素ガスを導入し、続いてチャンバー内真空度が 2×10^{-3} torr になるまで HMD SO 蒸気を導入した。高周波電源より入射電力 200W をマッチングボックスを経由し、チャンバー内に導入し、酸素と HMD SO の混合プラズマを発生させ、10 分間保持し、有底円筒形状容器の外表面に酸化珪素物膜を形成した。有底円筒形状容器の胴部の酸化珪素物膜厚分布と水蒸気透過量を測定し、表 3 に示した。

	膜厚 (Å)			屈折率			水蒸気透過量 $g/m^2 \text{ day}$
	0D	45D	90D	0D	45D	90D	
実施例 4	950	980	930	1.45	1.47	1.44	0.02
比較例 3	510	1680	620	1.42	1.69	1.44	1.85
比較例 4	940	990	950	1.55	1.60	1.56	1.05

【0029】実施例 5

図 5 は本発明に用いる容器内面被覆用電極の断面を示す説明図である。図中の 9 は環状オレフィンコポリマー

(以下 C O C) 製のカップ形状容器である。15 は外部高周波電極であって、その内表面はカップ形状容器の内面と同様な形状となっている。そして電極 15 の内表面と容器内表面の距離は約 5 mm で一定となっている。16 は内部アース電極で、電極 16 の外面はカップ形状容器 9 の内面とほぼ同じ形状であって、両者の距離は約 20 mm でほぼ一定である。アース電極 16 と高周波電極 15 は絶縁体 12 を介して配置されており、アース電極 16 の下部にはガス導入口 13 が又アース電極の上部にはガス排気口 14 が設置されている。反応ガス及びモノマーガスはガス導入口 13 より電極内に導入され、プラズマ化され、カップ形状容器 1 の内面に沿って流れ、ガス排気口 14 より電極外に排気される。この電極では珪素酸化物被膜はカップ形状容器 9 の内表面に形成される。カップ形状電極を配置した容器内面被覆用電極により、図 1 に示す装置を使用して、容器内表面に珪素酸化物被膜を形成した。酸化珪素物被膜の形成は、図中の試料用治具 8 を取り外し、図 5 の容器内面被覆用電極を図 1 中の高周波電極 3 とアース電極 2 間に配置し、円筒状アース電極 2 と容器内面被覆用電極のアース電極 16 を接続し、又円盤状高周波電極 3 と容器内面被覆用高周波電極 15 を接続し、SiH₄ ガスをモノマー導入口から導入し、酸素を酸素ガス導入口から導入して、これらの混合ガスプラズマを形成し、放電圧力を 3×10^{-3} t

【0026】比較例 3

図 3 に示すように、実施例 4 と同じ有底円筒形状容器 9 の外側に円筒形状容器外面から等距離に 4 本の外部高周波電極 15 を円筒中心より 90 度の等角度となる位置に配置した以外は実施例 4 と同じ条件として被覆を行った。その有底円筒形状容器 9 の胴部の酸化珪素物膜厚分布と水蒸気透過量を測定し、実施例 4 と共に表 3 に示した。図 4 は図 3 の被覆装置を上方からみた説明図であって、測定位置 0D、45D、90D が明示されている。

【0027】比較例 4

有底円筒形状容器 1 を 4 rpm で軸回転させること以外は比較例 3 と同じ条件として被覆を行った。その有底円筒形状容器の胴部の酸化珪素物膜厚分布と水蒸気透過量を測定し、実施例 4、比較例 3 と共に表 3 に示した。

【0028】

【表 3】

orr でカップ剛状容器の内面に酸化珪素膜を析出させて行った。酸化珪素膜を被覆したカップ上容器の水蒸気透過量を測定した結果、 $0.02 g/m^2 \text{ day}$ (40 °C 90% RH) であった。

【0030】実施例 6

ポリエチレンナフタレート (以下 PEN と記す) 製有底円筒形状容器を使用し、容器外面被覆用電極により、図 2 に示す装置を使用して、容器外表面に HMD SO 重合体被膜と珪素酸化物被膜を形成した。被膜方法は有底円筒形状容器と以下に記す条件以外は実施例 4 と同じ条件として被覆を行った。油回転ポンプと油拡散ポンプによりチャンバー内真空度を $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ torr (電離真空計) まで真空に引き、チャンバー内真空度が 3×10^{-3} torr $\sim 10 \times 10^{-3}$ torr になるまで HMD SO 蒸気を導入した。高周波電源より入射電力 400W をチャンバーに導入し、HMD SO のプラズマを発生させ、1 分間保持し、有底円筒形状容器の外表面に HMD SO 重合体被膜を形成した。続いて油回転ポンプと油拡散ポンプによりチャンバー内真空度を $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ torr まで真空に引き、実施例 5 と同様にして、HMD SO 重合膜の上に珪素酸化物の被膜を形成した。これら被膜を被覆した有底円筒形状容器の膜の屈折率、膜厚をエリブソメーターで、そして重量法により、水蒸気透過量を測定し、表 4 に示した。

【0031】

【表 4】

	H M D S O		H M D S O 膜		二層膜の
	濃 度	被覆時間	屈折率	膜厚	水蒸気透過量
実施例 6	3	0.5 分	2.05	60	0.04
	3	1.0 分	2.05	100	0.03
	3	2.0 分	2.05	210	0.05
	8	0.5 分	2.25	80	0.02
	8	1.0 分	2.25	150	0.02
	8	2.0 分	2.25	320	0.03
	10	0.5 分	2.04	120	0.05
	10	1.0 分	2.04	240	0.06
	10	2.0 分	2.04	480	0.08

【0032】(註) H M D S O 濃度の単位； $\times 10^{-3}$ torr、
膜厚の単位；オングストローム、
水蒸気透過量の単位； $\text{g}/\text{m}^2 \text{ day}$ 、at 40°C 90%RH、

【0033】比較例 5

H M D S O の濃度が 1.5×10^{-3} torr 及び 2.0×10^{-3} torr として H M D S O 膜の被覆時間が 20

0.2 及び 5 分であること以外は実施例 6 に同じ有底円筒形状 P E N 容器の外面に被覆した H M D S O 膜の屈折率及び膜厚をエリプソメーターで測定し、又 H M D S O 膜と珪素酸化積層膜の水蒸気透過量を重量法で測定し、表 5 にした。

【0034】

【表 5】

	H M D S O		H M D S O 膜		二層膜の
	濃 度	被覆時間	屈折率	膜厚	水蒸気透過量
比較例 5	2	0.2 分	1.76	30	0.15
	2	5 分	1.78	770	0.45
	20	0.5 分	1.68	300	0.32
	20	5 分	1.66	6000	0.47
未被覆					0.49

【0035】(註) H M D S O の濃度の単位； $\times 10^{-3}$ torr、
H M D S O 膜の膜厚；オングストローム、
二層膜の水蒸気透過量の単位； $\text{g}/\text{m}^2 \text{ day}$ 、at 40°C 90%RH、

【0036】実施例 7

ポリエチレンナフタレート（以下 P E N と記す）製有底円筒形状容器を使用し、容器外面被覆用電極により、図 2 に示す装置を使用して、容器外表面に H M D S O 重合体被膜と珪素酸化物被膜を形成した。被膜方法は有底円筒形状容器と以下に記す条件以外は実施例 4 と同じ条件として被覆を行った。油回転ポンプと油拡散ポンプによりチャンパー内真空度を $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ torr（電離真空計）まで真空に引き、チャンパー内真空度が 4×10^{-3} torr になるまで H M D S O 蒸気を導入し

た。高周波電源より入射電力 400W をチャンパー内に導入し、H M D S O のプラズマを発生させ、1 分間保持し、有底円筒形状容器の外面に H M D S O 重合体被膜を形成した。続いて油回転ポンプと油拡散ポンプによりチャンパー内真空度を $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ torr まで真空に引き、H M D S O 蒸気と酸素の濃度比（電離真空計によるチャンパー内真空度の比率；H M D S O / 酸素）を 0.5 ～ 2.5 の範囲で、かつ酸化珪素膜の被覆時間を 5 ～ 20 分以外は実施例 5 と同様にして、H M D S O 重合膜の上に珪素酸化物の被膜を形成した。これら被膜を被覆した有底円筒形状容器の膜の屈折率、膜厚をエリプソメーターで、そして重量法により、水蒸気透過量を測定し、表 6 に示した。

【0037】

【表 6】

	HMDSO/O ₂ の比率	酸化珪素膜 の被覆時間	酸化珪素膜		二層膜の 水蒸気透過量
			屈折率	膜厚	
実施例 7	0.5	5.0	1.43	510	0.03
	0.5	10.0	1.44	1060	0.02
	0.5	20.0	1.44	1980	0.02
	1.0	5.0	1.45	490	0.02
	1.0	10.0	1.45	1080	0.02
	1.0	20.0	1.46	2010	0.02
	2.5	5.0	1.46	520	0.03
	2.5	10.0	1.46	1050	0.04
	2.5	20.0	1.46	2030	0.05

【0038】（註） 酸化珪素膜の被覆時間の単位；
分、

酸化珪素膜の膜厚の単位；オングストローム、
二層膜の水蒸気透過量の単位；g/m² day、at
40℃90%RH、

【0039】比較例 6

HMDSO蒸気と酸素の濃度比（電離真空計によるチャ
ンバー内真空度の比率；HMDSO／酸素）を0.5と20

5で、かつ酸化珪素膜の被覆時間を2分及び25分以外
は実施例7と同様にして、HMDSO重合膜の上に珪素
酸化物の被膜を形成した。これら被膜を被覆した有底円
筒形状容器の膜の屈折率、膜厚をエリプソメーターで、
そして重量法により、水蒸気透過量を測定し、表7に示
した。

【0040】

【表7】

	HMDSO/O ₂ の比率	酸化珪素膜 の被覆時間	酸化珪素膜		二層膜の 水蒸気透過量
			屈折率	膜厚	
比較例 6	0.2	2 分	1.38	180	0.46
	0.2	25 分	1.39	2350	0.14
	5.0	2 分	1.59	190	0.48
	5.0	25 分	1.60	2530	0.25
未被覆					0.49

【0041】（註） 酸化珪素膜の膜厚の単位；オング
ストローム、
二層膜の水蒸気透過量の単位；g/m² day、at
40℃90%RH、

【0042】

【発明の効果】本発明は立体形状のプラスチック容器
に均一の膜厚で一定範囲の屈折率の珪素酸化物薄膜を形
成するので、ガスバリア性の優れた容器を提供すること
が出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用する高周波プラズマCVD装置の
説明図である。

【図2】本発明で使用する容器外面被覆装置の説明図で
ある。

【図3】比較例の説明図である。

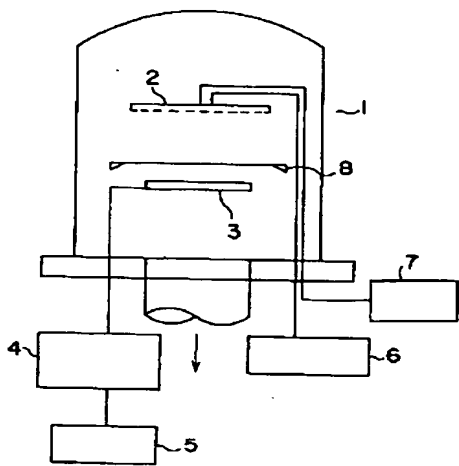
【図4】図3の装置の測定位置を示す説明図である。

【図5】本発明で使用する容器内面被覆用装置の説明図
である。

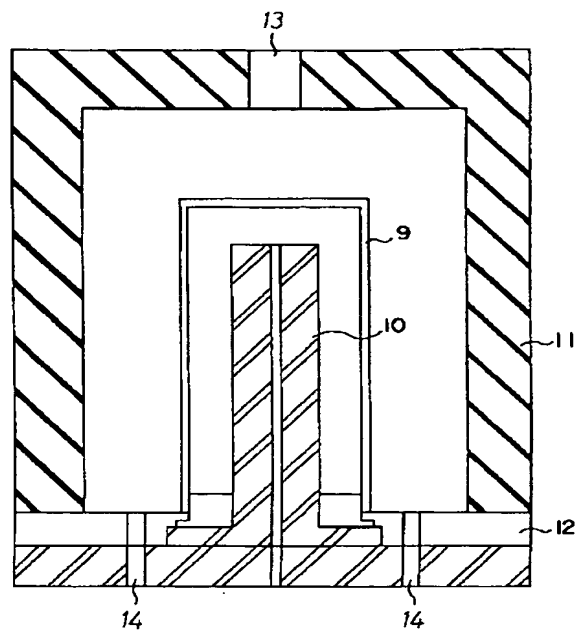
【符号の説明】

- 1 真空チャンバー
- 2 アース電極
- 3 高周波電極
- 4 マッチボックス
- 5 高周電源
- 6 ガス導入口
- 7 ガス入口
- 8 真空チャンバー試料用治具
- 9 円筒状容器
- 10 内部高周波電極
- 11 外部アース電極
- 12 絶縁体
- 13 ガス導入口
- 14 ガス排出口
- 15 外部高周波電極
- 16 内部アース電極

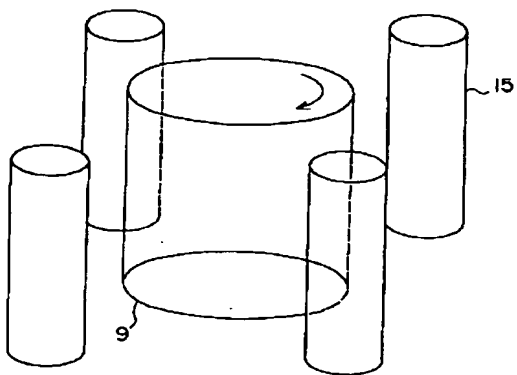
【図1】



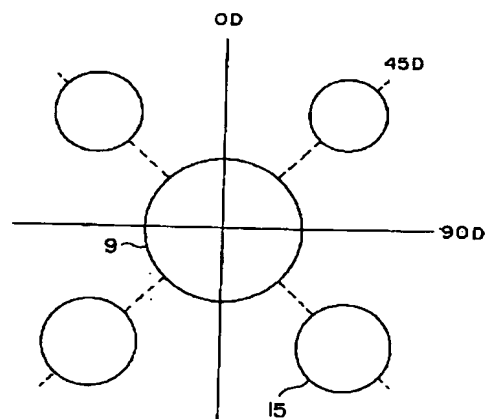
【図2】



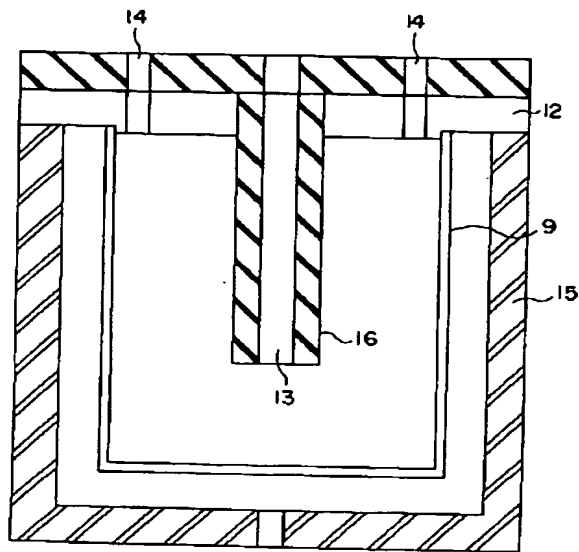
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 3 C 16/50

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所